

⑫ 公開特許公報 (A)

昭62-156102

⑤ Int. Cl. 4

C 08 F 2/00
2/06

識別記号

M D B
M B C

庁内整理番号

7102-4J
7102-4J

⑬ 公開 昭和62年(1987)7月11日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全19頁)

⑭ 発明の名称 水溶性モノマーから重合体および共重合体を連続的に製造するための方法および装置

⑮ 特 願 昭61-300195

⑯ 出 願 昭61(1986)12月18日

優先権主張

⑰ 1985年12月18日 ⑱ 西ドイツ(D E) ⑲ P3544770.2

⑳ 発 明 者

ミロスラフ・ヒメリル

ドイツ連邦共和国、4150 クレフエルト、グレンケスデ
ク 36

㉑ 発 明 者

ヨーゼフ・パウエン

ドイツ連邦共和国、4154 ビリツヒ 3, トウブシャイデ
10

㉒ 出 願 人

ケミツシエ・フアブリ
ーク・シュツツクハウ
ゼン・ゲーエムベーハ
ードイツ連邦共和国、デー4150 クレフエルト、ベケルプ
アツト 25

㉓ 代 理 人

弁理士 鈴江 武彦 外2名

明 細 書

1: 発明の名称

水溶性モノマーから重合体および共重合体を連続的に製造するための方法および装置

2: 特許請求の範囲

(1) モノ当り2.2ないし8.3モルの割合の重合性二重結合並びに場合に応じて触媒および(または)光重合開始剤を含有するモノマー水溶液を約-10ないし120℃の温度範囲において重合させることによって、水溶性モノマーからポリマーおよび場合に応じて他のコモノマーとの共重合体を連続的に製造する方法であって、液状反応成分を厚さ少なくとも1cmの層として可動性無端回転支持ベルト上に適用して重合させるものにおいて、該液状反応成分を該支持ベルトから連続的に形成される凹部に取容するとともに、該反応成分の重合中に該支持ベルトの凹部形状を延ばされた平坦なベルト形状に連続的に転化し、および生成したポリマーゲルリボンが、該支持ベルトの曲げられた凹部形状を該延ばされた平坦なベル

ト形状に転化する際側端部から該支持ベルトから形成された凹部の中心に向かって連続的に分離されることを特徴とする、水溶性モノマーから重合体および共重合体を連続的に製造するための方法。

(2) 該モノマー溶液を、該支持ベルトから形成された凹部中に少なくとも2cm、好ましくは6cm以上の層厚に適用し、生成するポリマーゲルリボンが重合中に該凹部の形状を取ることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

(3) 該重合を60分以内、好ましくは10分ないし30分以内でおこなうことを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項記載の方法。

(4) モノマー溶液のpH値を10以下、好ましくは2ないし7、より好ましくは3.5ないし5.0とすることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれか1項記載の方法。

(5) ポリマーゲルリボンの支持ベルト表面からの分離を、重合の進行中に変形する支持ベルトの凹部形状の間で、PがA・Fよりも大きい条件

の下でおこなうことを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれか1項記載の方法。

(6) 少なくとも部分的に曲がり得、重合中に所望の凹部形状に適合し得る支持部材を用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第5項のいずれか1項記載の方法。

(7) 液状反応成分が、支持ベルトと同行する、合成樹脂例えばポリオレフィン(ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン)、ポリビニルクロリド、トリもしくはテトラフルオロエチレン、ポリアミド、天然ゴム、合成ゴム、シリコンゴム、ポリエステル樹脂、またはセロファンのようなセルロースベースの含浸繊維物もしくはフィルム、含浸紙あるいは強吸水性紙からなる分離フィルム上に適用されることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第6項のいずれか1項記載の方法。

(8) セロロースベースもしくは合成樹脂ベースの分離フィルムは、その上に生成したポリマー

で反応成分の供給領域の前で閉塞することを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第11項のいずれか1項記載の方法。

(13) 天然および(または)合成系の増粘剤例えばアルギネート、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、またはアクリル酸誘導体ベースの高分子量ポリマー例えばアクリルアミド、アクリル酸、アクリロニトリルの単独もしくは共重合体、あるいはエチレンオキシドの単独もしくは共重合体をモノマー溶液に加えることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第12項のいずれか1項記載の方法。

(14) 5ないし5000 mPa・s好ましくは10ないし200 mPa・sの粘度を有するモノマー溶液を用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第13項のいずれか1項記載の方法。

(15) モノマー溶液の重合を、光重合開始剤好ましくはベンジル誘導体もしくはベンゾイン誘導体を用いて紫外光で開始するかまたは化学触媒

ゲルリボンとともにさらに処理され、製造された重合体の成分であることを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の方法。

(9) 支持ベルト上に直接反応成分を適用するために、少なくとも最上層であって反応成分と接触する層がシリコンゴムで形成された支持ベルトを用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第8項のいずれか1項記載の方法。

(10) 凹部形状を構成するために、支持ベルトの側端部を、反応成分の供給領域の前において水平面から上に向けて曲げることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第9項のいずれか1項記載の方法。

(11) 支持ベルトのレベルを、凹部形成領域、特に反応成分の供給領域において、送り込まれる平坦な支持ベルトの先行するレベルに対して低く設定することを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第10項のいずれか1項記載の方法。

(12) 支持ベルトの凹部を、走行方向におい

系によって開始することを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第14項のいずれか1項記載の方法。

(16) モノマーとして、アクリル酸および(または)メタクリル酸を用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第15項のいずれか1項記載の方法。

(17) モノマーとして、アクリルアミド、メタクリロニトリル、アクリロニトリル、ビニルピリジン、ビニルアセテート、重合性酸およびその誘導体特にマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ビニルスルホン酸、アクリルアミドプロパンスルホン酸、重合性酸のヒドロキシ基含有エステル特にアクリル酸およびメタクリル酸のジヒドロキシエチルおよびヒドロキシプロピルエステル、重合性酸のアミノ基含有およびアンモニウム基含有エステルおよびアミド好ましくはアクリル酸およびメタクリル酸のジアルキルアミノエステル特にジメチルおよびジエチルアミノアルキルエステル、トリメチルおよびトリエチルアンモニウムアルキ

ルエステルおよび相応するアミドを単独でまたは混合物で、あるいはアクリル酸および(または)メタクリル酸とのモノマーとして用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第15項のいずれか1項に記載の方法。

(18) 重合のために、水不溶性モノマー好ましくはアクリル酸および(または)メタクリル酸のC1~C10アルコールとのエステル、スチレンおよびアルキル化エステルを単独または混合物として、モノマー総重量を基準として0ないし40重量%の割合で用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第17項のいずれか1項に記載の方法。

(19) 1つを超える重合性基を有する架橋的に作用するモノマー好ましくはメチレンビスアクリルアミド、テトラリルオキシエタン、トリアリルシアメレート、アリル(メタ)アクリレート、トリアリルアミン、テトラエチレンジアミン、エチレングリコールジアセテート、ブタンジオールアクリレートを単独でまたは混合して、モノ

マー総重量を基準として0ないし20重量%の割合で用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第18項のいずれか1項に記載の方法。

(19) 支持部材および少なくとも一方が駆動され他方が調節可能に構成された少なくとも2つの方向変換ロールを介して回転される無端支持ベルトと、場合に応じて該支持ベルトの上面上に延出されて同行する分離フィルム用の送り出し・輸送装置と、反応成分用の供給装置とを有し、場合に応じて支持ベルトの走行方向において該供給装置の後流に配置された露光装置、冷却および加熱装置、および該支持ベルトを逆に移送させるための方向変換ロールの領域に配置された、ポリマーゲルリボンの受け取り装置を備えた、特許請求の範囲第1項ないし第19項記載の方法を実施するための装置であって、該支持ベルト(2)の上部走行部(21)の領域において水平支持部材(11、120)の両側に、該供給装置(1)の領域に始まって、突出する支持部材(14)を、その長手軸

が該上部走行部(21)の下にある交差点において相互に交差するように設け、該支持ベルトの上部を凹部形状に変形することを特徴とする装置。

(21) 支持ベルトの凹部形状を、支持部材(14)の形状および配置によって、上部走行部(21)によって通過される通過長に沿って決定可能としたことを特徴とする特許請求の範囲第20項記載の装置。

(22) 各支持部材(14)が、長手軸(140)の回りを運動可能なロール特に円筒状または円錐状ロールによって形成されていることを特徴とする特許請求の範囲第20項または第21項記載の装置。

(23) 長手および直交方向に曲げられ得る支持ベルトを備えたことを特徴とする特許請求の範囲第20項ないし第22項のいずれか1項に記載の装置。

(24) 支持部材(14)の領域において、支持部材(11)およびそれによって上部走行部(21)の水平輸送面が、方向変換ロール(5)の水平移動レベ

ルよりも低く設定されていることを特徴とする特許請求の範囲第20項ないし第23項のいずれか1項に記載の装置。

(25) 支持部材(14)の領域において、支持部材(11)の平面と平行に、上部走行部(21)の突出する側端部の端部に少なくとも1つの規制ロール(13)を設けたことを特徴とする特許請求の範囲第20項ないし第24項のいずれか1項に記載の装置。

(26) 輸送方向において供給装置(1)の順に、支持部材(11、120)と平行に、上部走行部(21)の凹部形状に適合した形状の少なくとも1つの押圧ロールを、支持ベルトの上側に配設したことを特徴とする特許請求の範囲第20項ないし第22項のいずれか1項に記載の装置。

(27) 上部走行部(21)の領域に、支持部材として、輸送方向に延在し貫通孔(121)を有する案内レールを設け、支持ベルトが該の頸状の支柱(Profilstellen)をその下面に有し、該支柱を該孔(121)中を通過させるようにしたことを特徴と

する特許請求の範囲第20項ないし第26項のいずれか1項に記載の装置。

(28) 反応成分に対して化学的耐性を有する材料からなる少なくとも1つのつめ付きロール(40)および(または)押圧ロール対を、支持ベルトからのポリマーゲルリボン(10)の分離位置よりも後段に設置したことを特徴とする特許請求の範囲第20項ないし第27項のいずれか1項に記載の装置。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、キロ当り2.2ないし8.3モルの割合の重合性二重結合並びに場合に応じて触媒および(または)光重合開始剤を含有するモノマー水溶液を約-10ないし120℃の温度範囲において重合させることによって、水溶性モノマー(特に酸基を含有するモノマー例えばアクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミドプロパンスルホン酸)からポリマーおよび場合に応じて他のコモノマーとの共重合体を連続的に製造する方法であって、液状反応成分を厚さ少なくとも1cm

い場合にさらに強固となる。

アクリル酸またはメタクリル酸等の水溶性モノマーから重合体および共重合体を得るための一連の方法が知られているが、それらはまたは他の観点において満足できるものではない。

西独特許公開公報2059241号の方法および装置によれば、容積2ないし200リットルの種々の形状および高さを有するケースが、ジョイントベルトコンベヤを用いて、混合装置上の供給装置からのモノマー溶液および触媒溶液によって供給ポンプにより満たされている。これによれば、モノマー溶液をより高い層厚において重合させることができるが、ポリマーゲルリボンを連続的に得るという利点が失われる。上記ケースは、熱可塑性樹脂または他の材料例えば金属であって内側が熱可塑性樹脂によって被覆されているもので形成することができる。ポリマーゲルの重量は、この部分において、ゲル塊とケースの内壁との接触表面A、付着力Fおよび重量Wが式 $W > A \cdot F$ を満足するように選択しなければならない

の層として可動性無端回転支持ベルト上に支持して重合させるものに関する。この発明は、またこの方法を実施するために無端回転支持ベルトを備えた装置にも関する。

従来、ゲルの形態にある重合体を得るために、アクリルモノマーのような水溶性モノマーを稀薄水溶液中で重合させることが知られている。このゲルは、乾燥し、粉砕される。この化学反応(重合)は、移送中において支持ベルト上で連続的に、あるいは可動性支持ベルト内に固定された容器内において断続的にこなわれている。

例えばアクリル酸のような水溶性モノマーの溶液重合は、通常、20ないし100℃の温度範囲内でおこなわれる。モノマーの反応性特に高温における反応性によって、実際上全ての材料が選かれ早かれアクリル酸によって攻撃され、ポリマーゲルはこれら材料の上に強固に付着する。このポリマーゲルの付着は、重合が迅速におこなわれ、それによって反応熱の冷却および除去並びにポリマーゲルの体積収縮のためにわずかな時間しかか

(西独特許公告公報2421076号公報参照)。

しかしながら、上記条件を満足しても、ポリマーゲルの高い粘着性によってケースの中には、除去しなければならないポリマーゲルの残りがなお存在する。このケースの洗浄は、この方法では非常に困難でありかつ長時間を要するので、ロールブラシを用いた連続洗浄をおこなうことができない。ケースからポリマーゲルを排出するために、重合容器の形状が工夫されており、西独特許公開公報2824313号公報には、好ましい形状として、鈍角円錐形、半球形または鈍角ピラミッド形が挙げられている。

容器を有するジョイントベルトコンベヤと並んで、重合をおこなうために、無端回転平坦輸送ベルトを有する無端ベルト装置も知られている。無端輸送ベルト上における水溶性ポリマーのレドックス系接触重合が例えば米国特許4138539号に記載されている。それによれば、アジイソブチロニトリルを含有するモノマー溶液が鉄アンモ

ニウムスルフェートと混合され、2kg/分の供給速度でベルト上に供給される。1フィート/88秒のベルト速度において、重合時間が65分である。この重合は、光によっても開始することができ、エネルギーに富んだ光を発生する水銀蒸気ランプ、キセノンランプまたは蛍光灯で露光する方法が西独国特許公開公報2050988号または西独国特許公開公報2009748号に記載されている。これら方法によれば、通常光重合開始剤を溶解したモノマー溶液が供給装置による無端スチールベルト上、または乾燥した重合体をかき落せる撥水性材料例えばフルオロポリオレフィン重合体および共重合体、金属被覆された合成樹脂膜で形成された支持体を備えた輸送ベルト上を流れる。

移動する輸送ベルト上で紫外光により水溶性重合体のエマルジョンを製造する場合、10ないし50mmの層厚が用いられ、その際、西独国特許公開公報3208369号に記載されているように、粘度の高いポリマーエマルジョンが最終生成

ただし、西独国特許公開公報3246905号において、メタクリルアミド重合体を無端ベルト構造上の、分離フィルムを有する熱制御可能なベースサポート（冷却のため）上で製造するため、重合時間1ないし24時間および以後のポリマーゲル支持時間10ないし50時間の場合実施可能な層厚として1ないし10cmが報告されている。しかしながら、それ程厚い液状反応成分の層厚を支持するベルト構造に関してどのような構造的特徴も言及されていない。反応溶液がそのように厚い場合、あらゆる方向において反応溶液の流出あるいは逆流を阻止するための手段が必要である。実施例によって明らかな限り、2cmの層厚における反応時間が2時間であり、層厚がより厚くなるとそれだけ反応時間が長くなる（24時間まで）が、このことは、この重合方法においては空間-時間収率が非常に低いことを示している。

例えば先に述べたジョイントベルトコンベヤの場合、重合容器の壁面におけるポリマーゲルの付

物として得られる。

例えばアクリル酸もしくはメタクリル酸重合体のような重合体の製造を無端支持ベルト上でおこなう限りでは、方向変換ロールおよび場合に依りてジグを備えた支持ベルトの公知の構造は、モノマー溶液の高い層厚を達成するための何ら特徴のある凹部形状を有していない。また、単に薄い層に適用された流動性反応成分の重量が比較的低いため、輸送ベルトの凹部形状には特色がない。製造すべきポリマーのスループットおよび空間-時間収率は、それ故、公知の連続的製造方法においては比較的低い。実際、ほとんどの場合、重合するために、無端輸送ベルト上のモノマー溶液の層厚は、0.5cmから最大2cmであると報告されている（西独国特許公開公報2545290号および2716608号、西独国特許公告公報1032922号、米国特許3929751号、西独国特許公告公報2248715号、西独国特許公開公報2050988号および3506534号参照）。

腐を防止するために、従来、熱分解性ラジカル形成剤を添加すること（西独国特許公開公報2248715号参照）あるいは高級脂肪酸およびその塩、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキシン酸またはベヘン酸を添加すること（西独国特許公開公報2824313号または西独国特許公告公報2747168号参照）がおこなわれている。

この発明は、無端輸送ベルト上での重合によって水溶性モノマーから重合体または共重合体を連続的に製造するに際し、ポリマーの空間-時間収率を高め、支持ベルト上のポリマーゲルの付着確率を低下させ、経済的にこれをおこなうことを目的とする。

この発明によれば、上記目的は、無端回転支持ベルト上で水溶性モノマーから重合体および共重合体を連続的に製造するに際し、液状反応成分を該支持ベルトから連続的に形成される凹部に収容するとともに、該反応成分の重合中に該支持ベルトの凹部形状を延ばされた平坦なベルト形状に連

統的に転化し、および生成したポリマーゲルリボンが、該支持ベルトの曲げられた凹部形状を該延ばされた平坦なベルト形状に転化する際、端部から該支持ベルトから形成された凹部の中心に向けて連続的に分離するようにすることによって達成できる。この発明によれば、帯域支持ベルトの利用下におけるポリマーゲルの付着が実質的に低下しあるいはなくなり、アクリル酸またはメタクリル酸の連続的製造が比較的厚い層厚においてかつ短時間でおこなえ、同時に、転化に際して、90.8%以上好ましくは99%以上の空間-時間収率が達成できる。重合の進行中における、この発明に従う支持ベルトの凹部形状の変形によって、生成したポリマーゲルの付着が防止されあるいは明らかに減少する。同時に、支持ベルト表面からの生成ポリマーゲルの分離は、次第に、端部から中央部に向かって生じる。より詳しく述べると、重合の進行中に、連続的に変形する（すなわち、再び平坦に延ばされた状態に変形する）支持ベルトの凹部形状に対応して次第に分離する。

マーのような架橋性モノマーを少量において重合させることもできる。

上記モノマーは、単独で単独重合体におよび相互に共重合体に重合される。水溶性モノマーとしてアクリル酸および（または）メタクリル酸を用いる場合、共重合体の製造に際しては、上記水溶性モノマーが好ましい。

さらに、アクリル酸および（または）メタクリル酸のC1~C10アルコールエステル、スチレン、およびアルキル化スチレンのような水不溶性モノマーを少量で共重合させることもできる。一般に水不溶性モノマーの量は、モノマー総重量に対して40ないし100重量%である。また、架橋性モノマーの量は、モノマー総重量に対して0ないし20重量%好ましくは0.01ないし2.0重量%である。水不溶性モノマーは、通常、モノマーの0ないし40重量%である。

架橋性モノマーとして、2反応性以上のモノマーを用いることができ、その例を挙げると、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタク

この発明の方法は、まず第1に、アクリル酸およびメタクリル酸を重合して単独または共重合体を製造する方法に、さらには、アクリル酸およびメタクリル酸以外の他の水溶性モノマー例えば、アクリルアミド、メタクリルニトリル、アクリルニトリル、ビニルピリジン、ビニルアセテート、並びに重合性酸およびその塩のような水溶性モノマー特にマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ビニルスルホン酸またはアクリルアミドプロパンスルホン酸、さらには重合性酸のヒドロキシ基含有エステル特にアクリル酸およびメタクリル酸のヒドロキシエチルおよびヒドロキシプロピルエステル、さらに重合性酸のアミノ基含有およびアンモニウム基含有エステルおよびアミド特にアクリル酸およびメタクリル酸のジメチルアミノアルキルエステルおよびジエチルアミノアルキルエステル並びにトリメチルアンモニウムアルキルエステルおよびトリエチルアンモニウムアルキルエステル、および相応するアミドの重合に関する。さらには、2以上の重合性基を分子中に有するモノ

リルアミドまたはエチレンビスアクリルアミド、さらにはポリオールのエステル例えばブタンジオールもしくはエチレングリコールジアクリレートもしくはメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、さらに、ビニルメタクリレートおよびアリル化合物例えばアリル（メタ）アクリレート、トリアリルシアヌレート、マレイン酸ジアリルエステル、ポリアリルエステル、テトラアリルオキシエタン、トリアリルアミン、テトラアリルエチレンジアミン、リン酸もしくはリン含有酸のアリルエステル、さらにまた、架橋性モノマー例えばメタクリルアミドやアクリルアミドのようなアミドのN-メチロール化合物およびそれから誘導されるエーテルである。

重合は、化学触媒および（または）放射線/光によって開始される。好適な触媒としては、ペル化合物例えばカリウムペルスルフェート、過酸化水素、有機過酸化物例えばベンゾイルペルオキシド、tert-ブチルペルビバレート、レドックス系例えばカリウムペルスルフェート-ナトリウムジ

スルフィト、過酸化水素-ヒドロキシアミンクロリド、またはアゾ系開始剤例えばAIBN(2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル)またはABAH(2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロリド)を用いることができる。光重合開始剤としては、ベンゾインおよびその誘導体例えばベンゾイン-エチル-プロピル-エーテルのようなベンゾインエーテル、およびベンジルおよびその誘導体例えばベンジルケタール、またはアクリルジアゾニウム塩、アセトフェノン誘導体を挙げることができる。これらは単独でおよび(または)ペル含有触媒系またはアゾ系開始剤と混合して用いることができる。一般に、光重合開始剤の量は、モノマーに対して0.002ないし2.0重量%好ましくは0.01ないし0.2重量%である。触媒の量は、一般に、モノマー量に対し0.02ないし5.0重量%好ましくは0.20ないし2.0重量%である。

モノマー溶液は、好ましくは、支持ベルトから形成される凹部に連続的に供給され、その際、触媒溶液および(または)光重合開始剤溶液は、モノマー溶液の仕込み直前に混合され、またはそれとは別に上記凹部内に供給されそれによって混合される。モノマー溶液は、好ましくは、上記凹部内に層厚が少なくとも2cm、好ましくは6cm以上となるように供給され、生成したポリマーゲルリボンは重合中に凹部の形状を取る。供給されたモノマー溶液の層厚は、支持ベルトの寸法あるいは形成する凹部の寸法によって規制され、また重合方法にも依存する。

反応溶液すなわちモノマー溶液の粘度は、天然および(または)合成の増粘剤例えばアルギネート、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、アクリル酸誘導体系高分子ポリマー例えばアクリルアミド、アクリル酸、アクリロニトリルの単独重合体および共重合体、またはエチレンオキシドポリマーを添加することによって調整できる。好ましくは、モノマー溶液の粘度(ブ

この発明の方法は、水溶性モノマーおよび場合に応じてコモノマーを、モノマー溶液キロ当たり二重結合2.2ないし8.3モル特に3.5ないし6.25モル(それぞれモノマーとしてのアクリル酸15~60特に24~45重量%に相当)の濃度で含有する水溶液中において、温度約-10℃ないし120℃でおこなわれる。無端支持ベルト上における上記溶液の重合は、10ないし60分好ましくは10ないし30分間でおこなわれ、それによって非常に高い空間-時間収率が得られる。

例えば、幅1.20m、長さ20mのベルトを用い、層厚10cmとすると、支持ベルトの走行速度65ないし80cm/分および反応時間25ないし30分の条件で、55ないし68kg/分(3300ないし4080kg/時間)のポリマーゲルリボンが得られる。

好ましい態様によれば、モノマー溶液のpH値は10以下であり、好ましくは2ないし7、特に好ましくは3.5ないし5である。

ルックフィールド粘度計を用い20rpmで測定)は5ないし5000mPa・s、好ましくは10ないし2000mPa・sである。増粘剤を添加することによって、液体反応成分の粘度を、モノマー溶液の所望の層厚において反応成分の逆流がほとんどあるいは全く生じないように、支持ベルトの走行速度に適合させることができる。

生成したポリマーゲルリボンを支持ベルトから分離するために、凹部形状が連続的に変形することが本質的に重要である。これに加えて、ポリマーゲルリボンの支持ベルトに対する付着の低減も非常に重要である。無端回転支持ベルトは、少なくとも部分的に、重合中に所望の凹部形状に適合するように曲がりやすく形成されている。支持ベルトは、種々の材料から形成することができるが、高い引っ張り強度および曲がりやすさ、繰返し曲げ疲労強度、良好な成形性、並びに重合条件下における反応成分に対する化学的耐性といった要求を満たす必要がある。これらの要求は、単一の材料では満足することが、特に化学的耐性の

観点において、ほとんどできないので、支持ベルトを形成するためには、好ましくは多層材料が用いられる。機械的要求を満足するためには、金属ベルト（スチールベルト）、または天然および（または）合成繊維もしくはガラス繊維またはスチール鋼からなる織布を有するゴムベルトが考えられ、その際、化学的耐性は、ポリオレフィン（例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン）のような材料、ポリビニルクロリド、トリまたはテトラフルオロエチレンのようなハロゲン含有ポリオレフィン、またはポリアミド、天然もしくは合成ゴム、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂からなる外層を形成することによって達成できる。

この発明の方法によって、ほとんどの合成樹脂は、反応条件下における攻撃性の強いモノマー水溶液特にアクリル酸、メタクリル酸および（または）アクリルアミドプロパンスルホン酸に対して、特に重合を7以下のpH値でおこなった場合、ポリマーゲルリボンが支持ベルトに付着する

ルトの側端が、反応成分の供給領域の前で長手方向に、水平な平面から上方へ曲げられる。モノマー溶液は、こうして、比較的深い凹部内に供給され、生成するポリマーゲルは、重合中にその形状を取る。凹部を形成するためには、この発明の別の態様では、凹部形成領域特に反応成分の供給領域において支持ベルトのレベルを、送られてくる平坦な支持ベルトの先行するレベルに対して低くする。これにより、モノマー溶液の流出および逆流が防止できる。支持ベルト上におけるモノマー溶液の逆流を防止する他の手法は、支持ベルトの凹部を、走行方向におけるモノマー溶液供給領域の前でシールすることである。これにより、より高い反応成分の層が達成できる。重合中に、ポリマーゲルはより固くなり、同時に、さらに移動する支持ベルトの進行中に凹部は再び連続的にベルト形状に転化され、その結果、次に端部に沿ったポリマーゲルリボンの分離が縦状に生じ得る。重合の終点において、ポリマーゲルリボンは、基底領域すなわち支持ベルトの中央領域にお

のを防止するためには完全に耐性を持たない。これら材料は、特許請求の範囲第6項に記載する特徴を備えている場合のように、分離フィルムとして一回の使用に用いられるものとして支持ベルトの化学的耐性を有する外層としては充分に適している。その際、この発明の方法の別の態様において、セルロースもしくは合成樹脂ベースの同行分離フィルムは、その上に生成したポリマーゲルリボンとともにさらに処理され、生成した重合体の成分とされる。この発明によれば、シリコンゴムからなる層は、反応成分と接触する層として充分な化学的耐性を有し、連続的操作に使用可能である。ポリマーゲルリボンの付着はその領域にとどまり、これは分離を妨害しないからである。このことは、モノマー溶液のpH値が10以下特に2ないし7であるときに特に利点となる。

支持ベルトの外層からのポリマーゲルリボンの分離は、連続的に変形する支持ベルトの凹部形状によって実質的に制御され、軽減される。この発明によれば、凹部形状を構成するために、支持ベ

いて支持ベルトから分離される。

ポリマーゲルリボンを支持ベルトの表面あるいは支持ベルトと同行する分離フィルムの表面から分離するために、西独国公開公報2059241号に述べられているものと同様の関係が適用される。ただし、重量Wの代りに、付着を克服するために力Pを用いなければならない。上記力は、支持ベルトが曲げられた凹部形状から平坦に延ばされた状態に戻すに要するものである。この力Pは、無端支持ベルトの幅と同様の幅を有するところの、西独国特許公開公報2059241において記載されたケースにおけるポリマーゲルの重量Wよりも恐らく相当小さいものである。それでもなお、この発明にしたがって、ポリマーゲルリボンの分離のために必要な条件 $P > A \cdot P$ が満足され、付着力Pが一定として、接触面積Aは、漸次連続的に延ばされる支持ベルトによって最小に制限される。

生じるポリマーゲルリボンは、支持ベルトから、柔軟な半固体状の粘度を有する連続したリボ

ンとして除去され、さらに処理(例えば乾燥)される。

この発明の方法を実施するための装置は、所定のベルト装置を備えている。このベルト装置は、移送部材および少なくとも2つの方向変換ロール(その少なくとも1つは駆動され、少なくとも1つは調節可能に構成されている)によって回転する無端支持ベルト、および場合に応じて支持ベルトの上面において延ばされるように同行する分離フィルムのための巻き出し・供給ロール、並びに、反応成分の供給装置、および場合に応じて上記供給装置の後流側に配置された露光装置、冷却・加熱装置、および支持ベルトの循環のための方向変換ロールの領域に配置されたポリマーゲルリボン用の取り出し装置を具備している。

できるだけ高い空間-時間収率で重合をおこなうために、この発明の装置は、支持ベルトの上部走行部の領域において水平な移行部材の両側に、供給装置の領域において始まって、突出する支持部材を備え、その長手方向の軸は、上記上部走行

部の下側にある交差点において交差し、支持部材は、上にある支持ベルトを相応する凹部形状に変形させる。この発明によれば、また、支持ベルトは、反応成分の供給装置の領域において、多くの凹部形状の支持・移送部材によって支持され、供給される反応成分のための深い凹部形状もしくは槽形状の形を構成する。この場合、所望の凹部形状は、上記上部走行部から走行するコースに沿った支持部材の形状および配置によって決定される。反応成分の供給領域において、支持部材は相互に比較的密に配置され、既に重合が開始された後のそれ以後の領域においては、支持部材はより大きな間隔で相互に配置することができる。初めに深かった凹部を重合の終点に向けて平坦にするとともに再び延ばされた状態に転化するために、支持部材の傾斜角度および支持部材の断面を種々変えることができる。その場合、この発明の他の態様において、各支持部材は、少なくとも1つの、長手軸の回りを移動する(特に円筒状もしくは円錐状)ロールによって構成することができ

る。このロール断面およびロール形状を変えることによって、個々に所望の断面形状の凹部を容易に得ることができる。平坦な状態から凹部形状に、また再び平坦な状態に転化する際に凹部の形成を達成するために、長手方向および断面方向に曲がり得る支持ベルトを使用すべきである。

この発明の方法および装置により、反応成分は、深い凹部内に厚い層として供給されるので、液状反応成分の逆流を防止すべきである。そのために、種々の手法が提供される。この発明の1つの態様に従うと、支持部材の領域において、移送部材およびそれと同時に上部走行部の水平な輸送平面が、方向変換ロールの水平な出口レベルに対して低く配置される。移送部材の相応する構成によっておよび反応成分を有する支持ベルトの自重によって、支持ベルトあるいは液状反応成分の供給領域において形成される凹部の基底レベルが、該供給領域の前における支持ベルトよりも低いすなわち深くなる。その結果、液状反応成分の逆流が防止される。支持ベルトとともに分離フィルム

が同行する場合には、例えば、分離フィルムの巻き出し装置をより高く設定し、その結果同様に凹部を輸送中に下側に傾斜させて延ばすようにし、それによって同時に反応成分の逆流を防止するようにする。

支持ベルトの凹部の別の構成は、この発明の他の態様によれば次のようにおこなわれる。すなわち、支持部材の領域において、移送部材の平面と平行に、上部走行部の突出する側端部の端部上に隣接して少なくとも1つの規制ロールが設けられている。これにより、支持ベルト基底レベルを低くすることとあいまって、支持ベルトの曲げられた側端部が上部の規制ロールによって下側に押され、その結果、形成された凹部が下げられる。これにより、いたるところに付加的な閉鎖手段を設けることなく、凹部中に液状反応成分を供給し、同時に液状反応成分の逆流および流出を防止することができる。

また、反応成分の逆流は、この発明の他の態様によれば、次のようにして防止できる。すなわ

ち、輸送方向において供給装置の前に、上部走行部の凹部形状に適合して形状を有する移送部材に平行に、押圧ロールが配置されている。上部走行部の形状を有しそれによって輸送方向とは反対方向に凹部が閉塞されるところの少なくとも1つの押圧ロールを配置することによって、支持ベルトの底レベルの位置を方向変換ロールの位置に依存させて選択することができる。すなわち、該底レベルを正確に高く、方向変換ロールよりも低くまたは高くすることができる。この押圧ロールは、好ましくは、化学的耐性を有する材料で形成され、特に、種々の加硫度の合成樹脂、天然または合成ゴムあるいはシリコンゴムのような弾性材料で形成される。

支持ベルトおよび凹部形状を輸送し、支持しおよび維持するために、重合の第1の層において、水平な移送部材例えば移送ロールが設けられている。また、この発明の他の図様によれば、上部走行部の領域において、水平な移送部材として、輸送方向に延出し貫通孔を有する案内レールを取

ロールをポリマーゲルリボンの取り出し点の後に配置する。これら歯付きロールあるいは押圧ロールは反応成分に対して化学的耐性を有する材料で形成すべきであり、同時取り出しを保障するために、方向変換ロールと同期して駆動される。

この発明の装置は、また、他の化学的または物理的プロセスを実施するために適しており、その際、液状出発成分から固体状、半固体状またはゲル状ないし凝固して最終生成物が得られる。出発成分として、液体、エマルジョン、懸濁液、または種々の溶媒に溶かした固体物質の溶液を用いることができる。

以下、この発明を添付の図面に沿って説明する。

第1図に示すように、溶液中に仕込まれたモノマーを連続的に厚い層中で重合させるためのベルト装置は、少なくとも2つの方向変換ロール5、7によって走行される無端回転支持ベルト2を備えている。その場合、好ましくは、ポリマーゲルリボン10の取り出し位置50において配置された方

ることができ、支持ベルトはその下側において、値の頂状のプロファイル支柱を有する。この支柱は、上記案内レールの孔によって案内される。これにより、一方では案内レールにおける支持ベルトの強制的案内が保証され、他方では、対応して溝を設けた方向変換ロールによる支持ベルトの駆動のために上記支柱が使用できることとなる。

上部走行部の凹部形状は、ベルトの幅に対応して比較的平坦にすることができ、あるいは狭いベルトにあっては深くすることができる。好ましくは、ベルトの幅は、延ばされた状態において20ないし200cmであり、これは幅15~150cm、高さ7~30cmの凹部に変形できる。

支持ベルトの凹部内で重合によって生成するポリマーゲルリボンは、支持ベルトから取り出された時にはなお比較的やわらかな稠度を有する。その目重により、非常にやわらかいあるいはまだ充分に重合していない比較的流動性のある状態で引き離れる。これを防止するため、押倒手段として、歯付きロールおよび（または）一對の押圧

方向変換ロール7は駆動ロールとして構成され、モータ8によって駆動される。他のロール5は、必要な張力を発生するためにバネ51および応力あるいはねじによって調節可能なロールとして構成されている。支持ベルト2は、それにより、同時に、配送・供給装置1によって供給される反応成分の保持および移送部材となる。無端ベルトは方向変換ロールとともに台枠6上に配置されている。支持ベルト2は、矢印3、4の方向に回転し、その際上部走行部21は、はっきりとは示されていない支持部材によって凹部形状23に変形される。この凹部23は、方向変換ロール5、7の垂直面24内においてその底部とともに通過するよう、あるいは例えばそれに対して低くなるように移送され、その結果凹部の底部のレベルは領域25内を通過する。上部走行部21の凹部形状への変形は、反応成分の配送・供給装置1の直前において、平坦に延ばされた支持ベルト2の状態から始まる。反応成分は、単独であるいは混合されて供給することができる。重合の終点において、支持ベルト

の凹部23は再び平坦に延ばされた状態へと連続的に転化される。方向変換ロール7によって逆に走行される下側走行部22は、以後説明するように、この領域においてポリマーの残りから引き離され、新たな供給および重合段階がおこなわれる。

第2図には、凹部走行部および重合段階の進行に伴うベルト断面A、B、CおよびDが示されている。方向変換ロール5から出る支持ベルト2は、断面Aに示すように、まだ平坦であり、垂直面24内において幅 b_1 、特に20ないし200cmの幅を有する。断面Bの領域において、支持ベルトは、高さ h 、幅 b_2 の深い層状凹部23に変形され、凹部形状の仮定の下にポリマーゲルリボン10に重合される反応成分を収容する。凹部または支持ベルトの基底レベル25は、この簡単な方法において凹部からの反応成分の逆流および後方流出を防止するために、直交面24に対して低くされる。重合段階の終点において、断面Cで示すように、支持ベルト2は再び平坦な形状に戻り、生成

し固化したポリマーゲルリボン10は、ベルトの側端部から連続的に分離される。これにより、基底レベル25、直交面24上の方における上昇が生じる。断面Dにおいて、ベルト2は再び平坦に延ばされた状態に転化され、そのやわらかい弾性によりやや楕円形状を取るポリマーゲルリボン10は基底領域において支持ベルトと接触するのみであり、取り出し位置50におけるロール7の過でベルト2から容易に分離される。

第3図には、第1図に示すベルト装置の基本的構造が示されている。上部走行部の領域における支持ベルト2の連続的変形および延ばされた状態への転化について説明する。方向変換ロール5、7によって回転される支持ベルトは、上部走行部の領域において水平な支持ロール11によって支持され、下部走行部の領域において水平なロール52によって引っ張られる。凹部の形成は、側方の支持ロール14によっておこなわれ、この側方支持ロールは楕円形状または凹部形状を与えるものである。支持ロール11および側方ロール14を介して走行さ

れる支持ベルト2は、端部28に沿って高く曲げられ、凹部23を形成する。供給された液状反応成分の逆流を防止するために、供給領域において凹部底面を下げるが、これは、反応成分を有するベルトの自重および付加的な装置によって達成することができる。かくして、支持ベルトは、反応成分の導入領域において、その前の領域におけるよりも深い位置にあるが、これは、高い位置にある方向変換ロールによって、または支持ベルトの上面における分離フィルムを用いる際には高い位置にある巻き出し装置によって達成することもできる。

第4図は、支持ベルトすなわち上部走行部21を連続的に第3図に従う凹部23に成形するための装置の断面を示している。台枠6の支柱の処に、上部走行部21用の水平支持ロール11が設けられ、側方支持ロールはその軸の傾斜によって凹部の形状を平坦か深いか決定する。走行方向において、凹部の大きさおよび反応成分の重量に応じてより多くの支持ロールが配設される。上部走行部21の突

出する端部26は、支持ロール14に接触し、端部26は、台枠6の処に設置された規制ロールによって規制され下方に押され、その結果、形成された凹部は、ロール11、14、13に沿って強制的に所定の槽として移送される。この場合、基底レベル25は対応して下げられた支持ロール11の配置により同様に下げられ、その結果、反応成分の逆流が防止される。液状反応成分のためのこのような支持凹部の構成によれば、どのような閉塞手段も必要としない。また、凹部規制ロール13を、両側に設けられた案内レールによって置き代えることもできる。高く曲げられた端部25はそのレール中を案内されるようにする。

反応成分の逆流を防止するための他のベルト装置が第9図ないし第11図に示されている。支持ベルト2は方向変換ロール5、7によって走行され、その両端部28は支持ロール14によって直交面24から上側に向けて曲げられる。こうして形成された凹部内に、少なくとも1つ（本実施例では2つ）の押圧ロール44、45が液状反応成分の供給装

図1の前段側に配設されている。外面すなわち押圧ロール44, 45の形状は、第10図から明らかなように、凹部形状に適合し、それによって凹部23は、支持ベルトの輸送方向とは反対方向において閉塞される。このような構成にあっては、支持ベルトの水平位置は、方向変換ロールの垂直高さに依存する。押圧ロール44, 45は、その幅において凹部23の幅に対応し、それによって2つの後部ロールは反応成分の逆旋に対向する付加的な閉塞手段として作用する。この押圧ロールは、また、合成ゴムのような弾性材料で形成され、単独で、または特殊スチールのような硬質材料で形成された押圧ロールと組合せて用いられる。支持ベルトの、特に上部走行部21の案内および支持は、案内レール120によっておこなわれる。この案内レール120はフレーム12を介して台枠6に結合され、第11図に示すように、長手方向のスリット121を有する。支持ベルト2の下面には、腿の頭状の支柱27が固定され、これはレール120を貫通孔121を通して案内される。支柱27は、同時にロール

ロール12が配設されている。下部走行部22を支持するために支持ロール9を設置することができる。

反応成分あるいは生成するポリマーゲルリボンが支持ベルトに非常に強く付着する傾向にあるならば、洗浄の後で反応成分の供給前に支持ベルトを分離剤で処理することもできる。スルプレーノズル18によるこのような分離剤での処理が第9図に概略的に示されている。

しかしまた、第5図に示すように、分離剤を、ロール5に向けて支持ベルト上に直接適用することも可能である。分離剤は、その場合、容器17から制御弁を介してスプレーノズル18からフェルトロール16またはブラシ上に適用され、これによって支持ベルトの上部走行部21上に均一に塗布される。この場合フェルトロール16は、台枠6の適正な位置に固定される。

第11図に示す上部走行部の断面から明らかなように、支持ベルトの凹部形状23は、側方支持ロールの形状および構成並びにその軸位置140に

7の対応する溝71に、あるいはロール5の場合も同様に、係合し、強制移送が可能となる。その場合、ロール7を駆動ロールとして構成できる。

反応成分の供給装置1の後流側に、第3図および第9図に示すように、露光装置43および場合に依りて乾燥装置、例えば赤外線ランプや紫外ランプを重合開始のために配設してもよい。また、一定のプロセスのために、全体のベルト装置を気密にカプセル化することも可能であり、それにより空気を排出した状態で、所定のガス雰囲気中、加圧下あるいは減圧下での操作が可能である。支持ベルトの冷却あるいはエネルギーの添加のために、ベルト装置は、図示しない冷却装置または加熱装置を備えていてもよい。支持ベルトは、水平にまたは上側および下側に容易に曲げられる位置において駆動ないし配置され、これは、輸送速度、反応速度、液状反応成分の重合および粘度に依存する。

逆に移動する走行部22の下側には、好ましくは、ロールブラシ31のような洗浄装置および乾燥

によって決定される。図示の例では、軸140上に、異なる形状の3つの支持ロール14a, 14bおよび14cが配設され、これらは、その外面に沿って凸状凹部形状を付与している。支持ロールは好ましくは円錐ないし円筒形状を有する。

ベルト装置を洗浄するために、第6図および第7図に概略的に示した手法も採用できる。例えば第6図によれば、支持ベルトの逆方向走行に際し、下部走行部22の領域においてロール7を回る方向転換点の後に、ワイバー18が設置されており、ポリマーの残部を分離するためにその後ろに溶媒のスプレーノズル30が配置され、その後に洗浄ブラシ31が配置されている。また、ブラシを、その軸の下方において容器31aに浸漬することもでき、その容器内には溶媒が旋回している。溶媒によって含浸されたブラシはベルトを洗浄する。また、第7図に示すように、下部走行部23を、溶媒浴（溶媒37を収容した容器38を参照）内を流通させるようにすることもでき、その場合、浴内には重り33を有する引っ張りロール34およびブラシ35

が設置されている。

第8図には、カバーフィルムとして上部走行部 (Tray) 21とともに移動する分離フィルム38を有するベルト装置が概略的に示されている。送り出し装置は台枠6に固定され、これは分離フィルムマガジンロール37およびロール5上に作用する押圧ロール39からなり、押圧ロールは、同時に分離剤ロールとしても利用できる。分離フィルム38は、重合の終点においてロール7の処で再び引かれ、すなわちポリマーゲルリボン10からも分離され、そして同様に、回転する支持ベルトから分離されて巻き取りロール41に巻かれる。この場合、その駆動は、方向変換ロール7の駆動と同期される。また、分離フィルム38の送り出し装置は、支持ベルトおよび分離フィルムから形成された四部内の反応成分の逆流を抑制するために、上部走行部21の上方で走行させることもできる。

支持ベルトあるいは分離フィルムから分離した後でなおやわらかいポリマーゲルが切れることを防止するために、抑制および運搬手段として、第

エチレンソルビタン0.6kgからなる水中混合物1.5kgを加え、窒素バージした。このモノマー溶液を、混合装置中で触媒溶液と混合した後、1.5kg/分の供給速度で第3図のベルト装置の支持ベルト上に供給した。用いた触媒系は、ナトリウムピロスルフイト0.3kg、カリウムペルスulfate 0.16kg、グルコン酸鉄(II) 0.01kgおよびアゾ系開始剤AIBN 0.16kgからなるレッドックス系であった。支持ベルトの移動速度は10cm/分であり、総反応時間は30分で、15分後に最高温度101℃に達した。転化率は99.1%であった。分離層として、ポリアミドからなる支持ベルトとポリマーゲルとの間に、厚さ0.075mmの分離フィルムとして同行するポリエチレンフィルムを用いた。支持ベルトは、延ばされた状態で50cmの幅を有し、幅30cm、深さ15cmの四部を形成した。ポリマーゲルリボンの厚さは6cmであった。

実施例 2

8図に示すように、つめ付きロール40をロール7の後旋回に設けることができる。この場合、さらに多くのつめ付きロールまたは一対の押圧ロールを配設することができる。これらは方向変換ロールと同期して動き、そして後者と例えば歯車およびチェーン駆動により結合される。ポリマーゲルリボン10は、つめ付きロールのつめ内に、あるいは押圧ロール対のギャップ内に押圧され、かくして切断が防止され、連続的に移行される。

この発明の装置は、上記態様に限定されるものではない。

上に述べた態様のベルト構造を用いてモノマー溶液からアクリルポリマーを重合する方法を以下に実施例として記載する。

実施例 1

窒素でバージしたタンク内でアクリルアミド69.0kgおよびアクリル酸7.8kgを水180kgに溶解し、4.5%水酸化カリウムでpH9.5とした。このモノマー溶液に、テトラリルオキシエタン0.6kgおよびポリオキシ

エナメルを塗布した容器内にアクリル酸18.6kgおよび水370kgを仕込み、炭酸水素ナトリウム91kgを用いてpHを4.3とした。このモノマー溶液を窒素バージし、混合装置で触媒溶液と混合した後、2kg/分の供給速度で支持ベルト上に供給した。用いた触媒系は、アゾ系開始剤ABA H 5.5kgおよび光重合開始剤ベンジルジメチルケタール0.5kgからなる混合物であった。重合は、紫外光によって開始した。支持ベルトの移動速度12.5cm/分において、10分後に最高温度100℃に達した。約100cmの移動後モノマー溶液はもはや流動せず、ゲル塊を形成した。総反応時間は25分であり、その際98%の転化率を達成した。すなわち、残存モノマー含有率は2重量%であった。実施例1のベルト装置を用いたが、反応成分は7cmの層厚に供給された。

実施例 3

実施例2のモノマー溶液に、0.4%のポリエチレンオキシドさらに溶解し、それによってモノ

マー溶液の粘度を10 mPa・sから150 mPa・sに高め、モノマー溶液の流動性を低下させた。重合は、実施例2と同じ条件でおこなった。10分の露光時間の後に最高温度に達し、その際約80 cmの走行の後にモノマー溶液はもはや流動性がなくゲル塊を形成した。

実施例 4

空素パージしたタンクの中で、アクリル酸42.0 kgおよびメタクリル酸4.2 kgを水125 kgとともに混合し、25%アンモニアで冷却下にpHを4.4とした。その後、モノマー溶液にメチレンビスアクリルアミド0.25 kgを加え、空素パージした。このモノマー溶液および触媒溶液をポンプ（Schlacherpump）により、50 kg/時（モノマー溶液）および5 kg/時（触媒溶液）の供給速度で、シリコンゴムからなる支持ベルト上に供給した。その際、第1図または第3図に示したベルト装置を用いた。用いた触媒系は、アゾビスプロピオン酸アミジンヒドロクロリド80 gおよびベンジルジメチルケタール

において、10分後に最高温度98℃に達した。総反応時間は30分であり、98%の転化率を達成した。外面がシリコンゴムで被覆されたベルトを有するベルト装置を用い、反応成分を層厚8 cmに適用した。

実施例 6

空素パージしたタンク中でアクリル酸137 kgおよびジメチルアミノプロピルアクリルアミド19.1 kgを水300 kgに溶解し、45%苛性ソーダ71 kgで中和した。空素パージしたこのモノマー溶液を、混合装置内で触媒溶液と混合した後、1.5 kg/分の供給速度で第1図のベルト装置の支持ベルト上に供給した。用いた触媒系は、実施例1のレドックス系（ナトリウムピロ硫酸、カリウムピロ硫酸、グルコン酸鉄（II））およびABA Hからなるものであった。支持ベルトの走行速度は10 cm/分であり、総反応時間は30分であった。転化率は98.5%であった。分離層として、ポリアミドからなる支持ベルトとポリマーゲルとの間に、分

40 g（薄緑アクリル酸に溶解）からなる混合物であった。支持ベルトの走行速度は5 cm/分であり、総反応時間は24分であった。その際、11分後に最高温度102℃に達した。反応成分は8 cmの層厚に適用され、溶液の粘度は14 mPa・sであった。また転化率は99.5%であった。

実施例 5

エナメル塗布した容器内において、アクリル酸155 kgおよび水390 kg中にメチレンビスアクリルアミド1.1 kgを溶解した。中和していないモノマー溶液のpH値は2.05であった。このモノマー溶液を空素パージし、混合装置内で触媒溶液と混合した後、1.8 kg/分の供給速度で支持ベルト上に供給した。用いた触媒系は、ABA H 0.12 kgおよび1-ブチルヒドロペルオキシド0.2 kgの水溶液および光開始剤（ベンジルジメチルケタール0.06 kg）からなるものであった。重合は紫外光によって開始した。支持ベルトの走行速度12.5 cm/分に

離フィルムとして同行するポリエチレンフィルムを用いた。ポリマーゲルリボンの厚さは6 cmであった。

実施例 7

実施例6の部分中和したモノマー溶液中にメチレンビスアクリルアミド1.12 kgを溶解し、紫外光によりベルト上で重合させた。用いた触媒系は、ベンジルジメチルケタール0.06 kg、ABA H 0.12 kgおよび1-ブチルヒドロペルオキシド0.18 kgの溶液からなるものであった。モノマー溶液を触媒溶液と混合し、1.8 kg/分の供給速度で、10 cm/分で走行する支持ベルト上に供給した。支持ベルトとポリマーゲルとの間の分離層として、同行するセルローズフィルムを用いた。ポリマーゲルリボンの厚さは8 cmであり、転化率は99.1%であった。

実施例 8

実施例2の部分中和したモノマー溶液中にメチレンビスアクリルアミド1.5 kgを溶解し、こ

の溶液を窒素バージした後、10 cm/分で走行する支持ベルト上に2.2 kg/分の速度で供給した。重合は紫外光で開始させた（触媒系：ベンジルジメチルケタール、ABA Hおよびムーブチルヒドロペルオキシド）。ポリマーゲルリボンの厚さは11 cm（中央で測定）であり、転化率は99.5%であった。

実施例 9

アクリル酸140 kg、ヒドロキシプロピルアクリレート16.1 kgおよびメチレンビスアクリルアミド1.12 kgの水280 kg中モノマー溶液を45%苛性ソーダ88 kgで部分中和し、10 cm/分で走行する支持ベルト上に1.0 kg/分の速度で供給し、紫外光で重合させた（実施例7の触媒系使用）。モノマー溶液の層厚は5 cmであり、転化率は98.1%であった。

実施例 10

水280 kg中、アクリル酸145 kg、ビニルアセテート11.0 kgおよびメチレンビスア

モノマー溶液のpH値は4.5であった。このモノマー溶液を窒素バージし、混合装置で触媒溶液と混合した後、0.17 kg/分の供給速度で支持ベルト上に供給した。用いた触媒系は、ABA H12 gおよびムーブチルヒドロペルオキシド20 gの水溶液および光重合開始剤ベンジルジメチルケタール6.5 gからなるものであった。重合は、紫外光によって開始した。支持ベルトの移動速度6 cm/分において、10分後に最高温度102℃に達した。総反応時間は18分であり、その際99.8%の転化率が達成された。外面がシリコンゴムで被覆されたベルトを有する本発明のベルト装置を用いた。支持ベルトは延ばされた状態で16 cmの幅を有し、幅10 cm、長さ5.5 cmの凹部を形成した。ポリマーゲルリボンは4 cmの厚さを有していた。

実施例 13

窒素バージした容器内で、アクリルアミド7.8 kg、および塩化メチルで4級化したジメチルアミノエチルアクリレート21.3 kgを水

クリルアミド1.12 kgからなるモノマー溶液を45%苛性ソーダ91 kgで部分中和し、10 cm/分で走行する支持ベルト上に、1.1 kg/分の速度で供給し、紫外光で重合させた（実施例7の触媒系使用）。モノマー溶液の層厚は5 cmであり、転化率は99.0%であった。

実施例 11

水280 kg中、アクリル酸125 kg、アクリルアミドプロパンスルホン酸90 kgおよびメチレンビスアクリルアミド1.12 kgからなるモノマー溶液を45%苛性ソーダ135 kgで部分中和し、10 cm/分で走行する支持ベルト上に、0.8 kg/分の速度で供給し、紫外光で重合させた（実施例7の触媒系使用）。モノマー溶液の層厚は4 cmであり、転化率は98.7%であった。

実施例 12

エナメルを塗布した容器内にアクリル酸18.6 kgおよびメチレンビスアクリルアミド0.11 kgを水39.5 kgに溶解した。この

31.0 kgに溶解した。窒素バージしたこのモノマー溶液を、混合装置内で触媒溶液と混合した後、0.17 kg/分の供給速度で、実施例12のベルト装置の支持ベルト上に供給した。用いた触媒系は、ナトリウムピロ硫酸0.3 g、カリウムペル硫酸0.6 gおよびABA H12.0 gからなるレドックス系であった。支持ベルトの走行速度は4.5 cm/分であり、総反応時間は30分であった。ポリアミドからなる支持ベルトとポリマーゲルとの間の分離層として、分離フィルムとして同行するポリエチレンフィルムを用いた。ポリマーゲルリボンの厚さは5 cmであった。

実施例 14

アクリルアミド12.5 kg、アクリルアミドプロパンスルホン酸9.0 kgおよびメチレンビスアクリルアミド0.11 kgの水38.0 kg中モノマー溶液を45%苛性ソーダで部分中和し、6 cm/分で走行する支持ベルト上に、0.1 kg/分の速度で供給した。実施例12の

触媒系を用い、紫外光で重合させた。モノマー溶液の層厚は3 cmであり、98.1%の転化率が達成された。

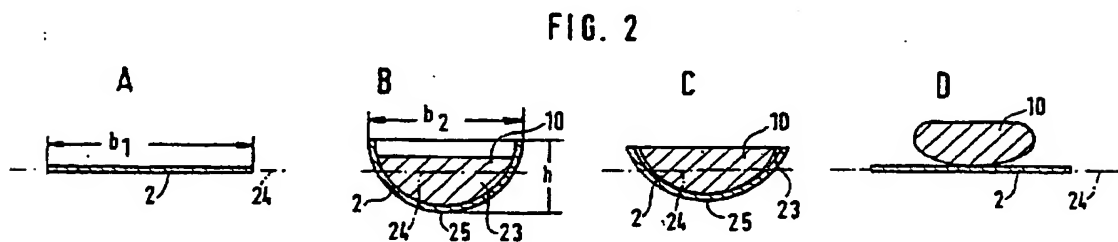
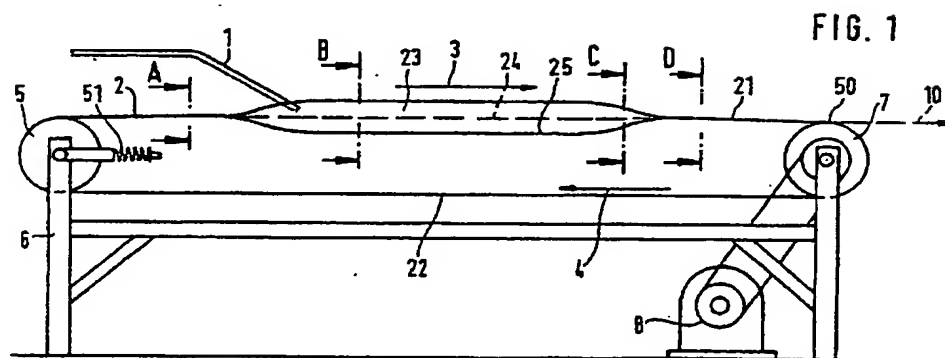
4. 図面の簡単な説明

第1図は、連続的ベルト装置の基本構造を示す図、第2図A、B、C、Dは、第1図のベルト装置の上部走行部の支持ベルト断面を示す図、第3図は、ベルト装置の斜視図、第4図は、第1図の線Bに沿った断面図、第5図は、分離剤供給装置を有するベルト装置の部分図、第6図および第7図は、洗浄装置を有するベルト装置をそれぞれ示す図、第8図は、分離フィルムおよび取り出し装置を備えたベルト装置の概略図、第9図は、凹部形成のための押圧ロールを備えたベルト装置の概略図、第10図は、第9図のベルト装置の上面図、および第11図は、第10図の線Eに沿った断面図。

1・・・供給装置、11、120・・・支持部材、

14・・・支持部材、21・・・支持ベルトの上部走行部、140・・・軸

出願人代理人 弁理士 鈴 江 武 彦



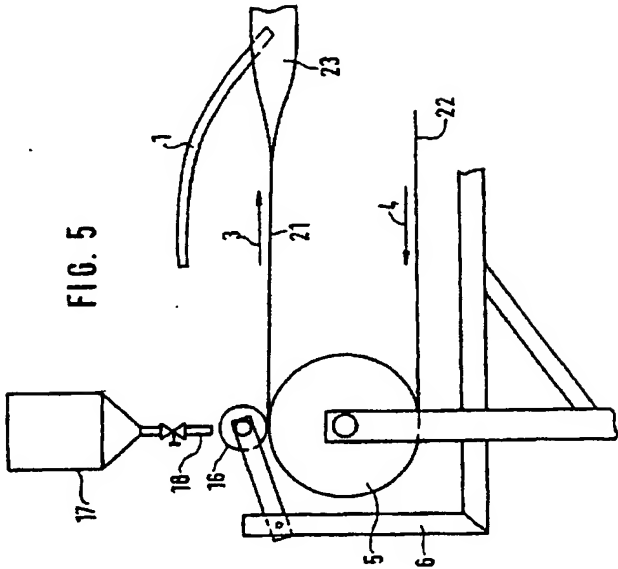
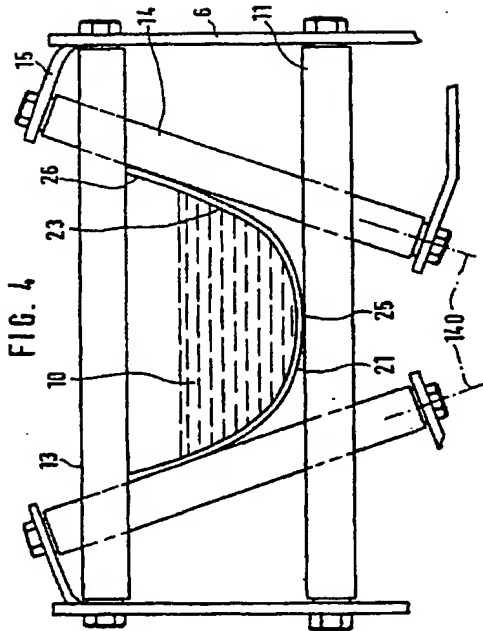
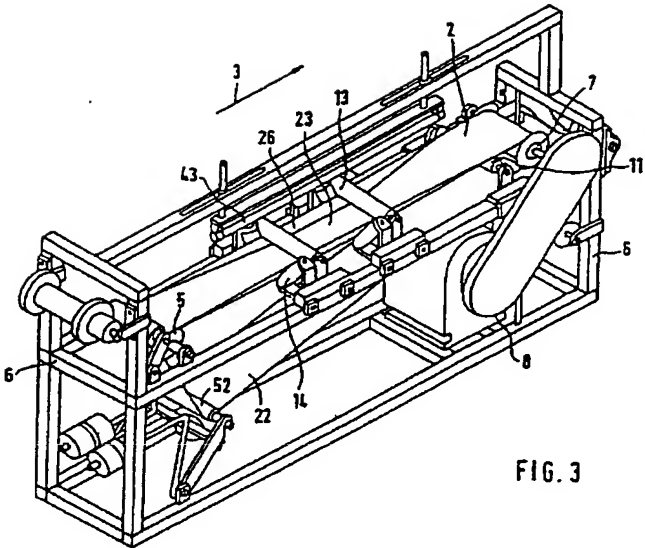


FIG. 6

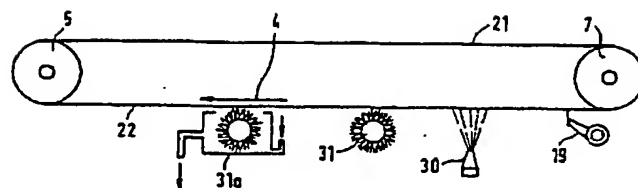


FIG. 7

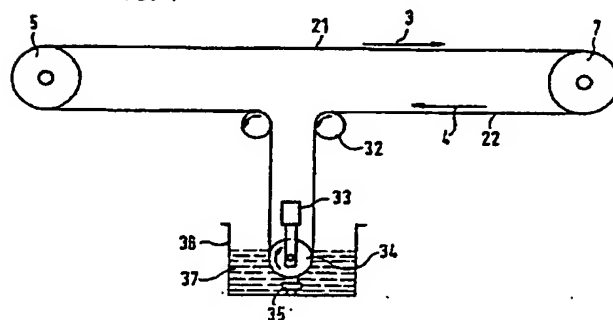
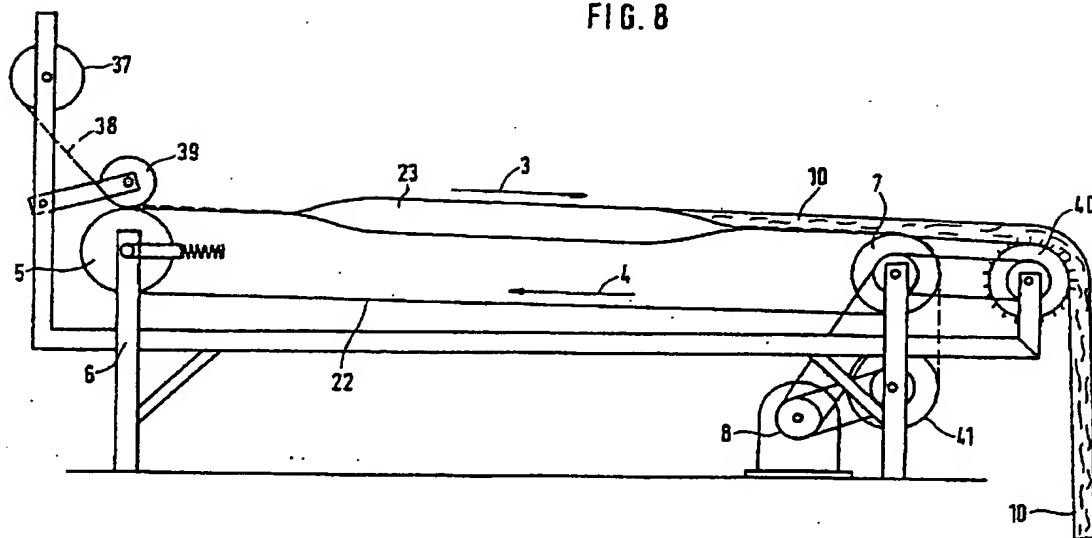


FIG. 8



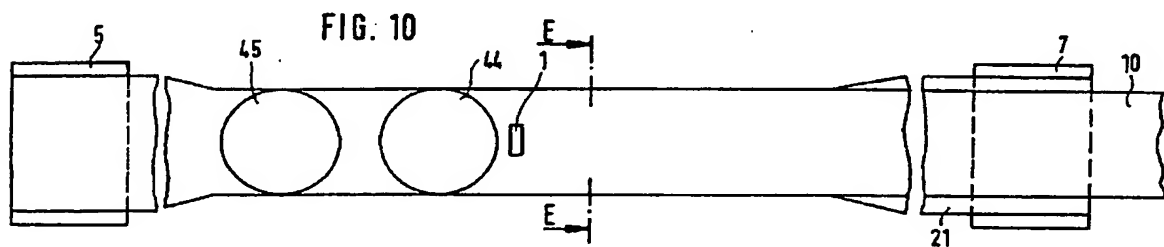
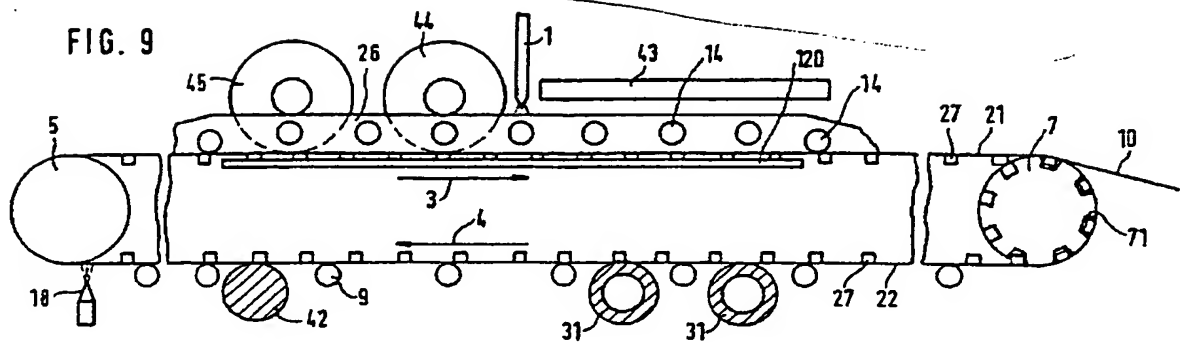


FIG. 11

